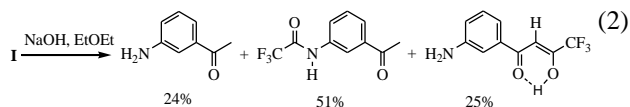
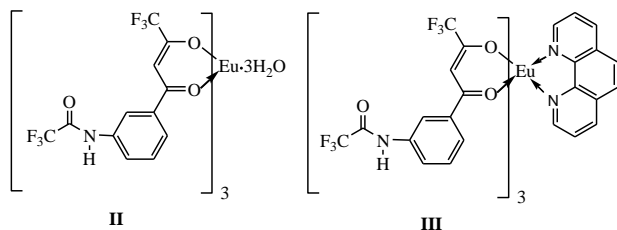




исходного 3-аминобензоилацетона и 3-трифторацетидамоацетофенона (схема 2).

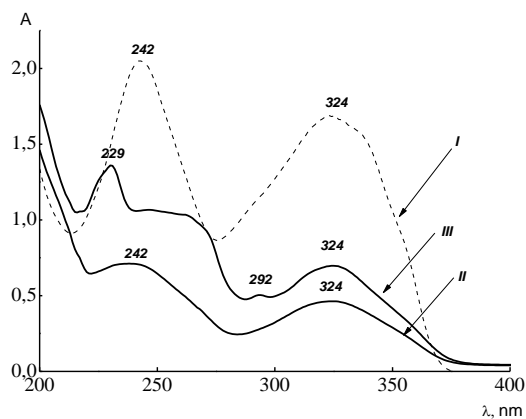


Координационные соединения (II) и (III) получали из  $\beta$ -дикетоната натрия, хлорида европия и фенантролина (Phen) в водно-спиртовой среде.



Они представляют собой мелкодисперсные порошки оранжевого (II) и красного (III) цвета. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (II) мультиплетные сигналы протонов фенильной группы сдвинуты относительно исходного лиганда в область сильного поля на 0.7 м.д., а синглетный сигнал атома водорода центральной метиновой группы - на 0.3 м.д. Это свидетельствует о том, что катион  $\text{Eu}^{3+}$  в меньшей степени оттягивает электронную плотность с лиганда по-сравнению с протоном  $\text{H}^+$  в соединении (Ia).

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения лиганда (I) и комплексов (II) и (III).

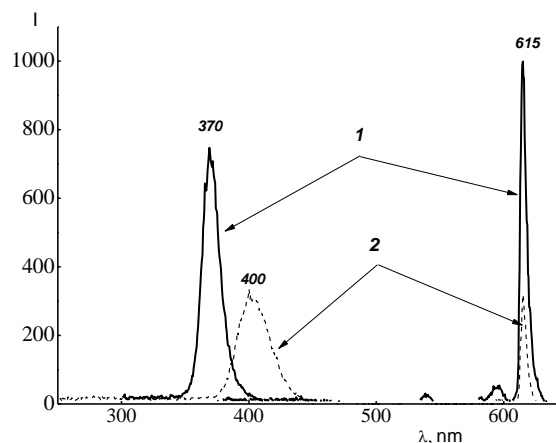


**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения растворов лиганда (I) ( $C = 1.8 \cdot 10^{-4}$  М) и комплексов (II) ( $C = 6.8 \cdot 10^{-6}$  М) и (III) ( $C = 3.7 \cdot 10^{-6}$  М) в ацетонитриле

Спектры соединений (I) и (II) аналогичны и состоят из двух полос поглощения с максимумами при 242 и 324 нм. Большое сходство обусловлено существованием и лиганда и комплекса в виде хелатов. В енольной форме лиганда роль катиона металла играет протон, связанный с атомом кислорода карбонильной группы внутримолекулярной водородной связью. Наличие нейтрального лиганда фенантролина в соединении (III) вызывает существенное изменение вида спектра, однако фактически он представляет собой суперпозицию спектров соединения (II) и фенантролина. Известно<sup>6</sup>, что Phen имеет два максимума при 229 и 265 нм. Оба они фиксируются в спектре соединения (III). Положение

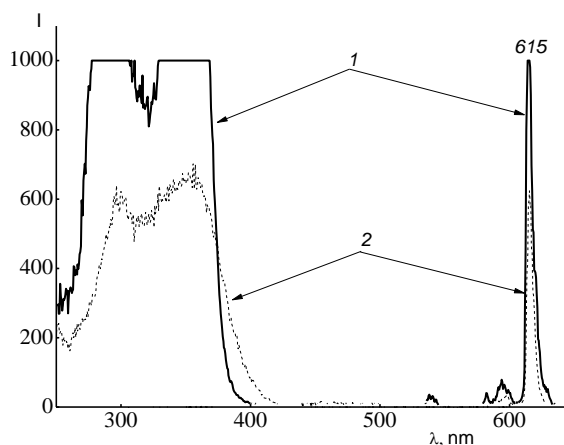
длинноволновой полосы (324 нм), обусловленной лигандом (I), остается неизменным.

Получение комплексов европия (IV), (V) с аминной группой посредством снятия трифторацетильной защиты производили в условиях, аналогичных применявшимся для реакции лиганда (I) с NaOH. Комплексы оказались умеренно устойчивыми к действию щелочного реагента. Появление аминной группы в продуктах реакции отчетливо прослеживается методом ИК спектроскопии. Наблюдается исчезновение полосы поглощения  $\nu(\text{NH})$  амидной группы при  $3300 \text{ см}^{-1}$  и появление двух полос  $3364$  и  $3455 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащих первичной аминной группе.



**Рис. 2.** Спектры ВЛ ( $\lambda_{\text{рег}} = 615$  нм) и ФЛ комплексов II (1,  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм,  $C = 6.8 \cdot 10^{-6}$  М) и IV (2,  $\lambda_{\text{возб}} = 440$  нм,  $C = 3 \cdot 10^{-3}$  М) в растворе ацетонитрила

Соединения (II), (III), (IV) и (V) показывают интенсивную катионную фотолуминесценцию (ФЛ) в разбавленных растворах ацетонитрила ( $C = 10^{-6} \div 10^{-7}$  М). Спектры эмиссии в целом идентичны (рис. 2, 3), в то время как спектры возбуждения фотолуминесценции (ВЛ) существенно различаются (рис. 2).



**Рис. 3.** Спектры ВЛ ( $\lambda_{\text{рег}} = 615$  нм) и ФЛ комплексов III (1,  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм,  $C = 1.9 \cdot 10^{-6}$  М) и V (2,  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм,  $C = 1.4 \cdot 10^{-5}$  М) в растворе ацетонитрила

При регистрации на длине волны испускания катиона  $\text{Eu}^{3+}$  615 нм в спектре ВЛ амидного комплекса (II) наблюдается единичная полоса при

370 нм, в спектре полученного из него аминного производного (IV) она сдвигается в длинноволновую область до 405 нм (рис. 2). В спектрах ВЛ комплексов (III) и (V) наблюдаются две полосы при 300 и 350 нм (рис. 3).

В спектрах ФЛ всех комплексов наиболее интенсивным является переход  $5D^0 \rightarrow 7F^2$  в катионе  $\text{Eu}^{3+}$  с  $\lambda_{\text{max}}$  615 нм.

## Экспериментальная часть

### 3-Трифторацетамидобензоилтрифторацетон (I).

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали раствор 3.0 г (0.075 моль)  $\text{NaN}$  в 100 мл сухого диэтилового эфира и прибавляли по каплям при перемешивании 19.2 г (0.15 моль) метилового эфира трифторуксусной кислоты. Затем прибавляли раствор 5.0 г (0.037 моль) 3-аминоацетофенона в 20 мл сухого эфира, перемешивали в течение 3 ч и добавляли порциями 10%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до нейтральной реакции. Эфирный слой отделяли от водного, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Продукт перекристаллизовывали из смеси диэтилового эфира-гексана. Получили 9.4 г (78%) дикетона (I). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ],  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 4.81 с (2H,  $\text{CH}_2$  в дикетоне), 6.91 с (1H, CH в еноле), 7.64-7.68 т (1H аром., J 8.03), 8.02-8.04 д (1H аром.), 8.08-8.1 д (1H аром.), 8.44 с (1H аром.), 10.49 с. (NH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3300 (NH), 3087 (C=C-H), 1716 (амид I), 1614, 1550 (C=O), 1590 (амид II), 1489, 1458, 1282, 1221, 1188, 1150, 1120 ( $\text{CF}_3$ ), 788. Найдено, %: C 43.20; H 2.15.  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_6\text{NO}_3$ . Вычислено, %: C 44.04; H 2.16.

**Тригидрат трис(3-трифторацетамидобензоилтрифторацетоната) европия(III) (II).** В 15 мл 95% этанола растворили 0.98 г (3 ммоль) соединения (I). Затем добавили 3 мл 1 н  $\text{NaOH}$  и 5 мл водного раствора 0.2 М хлорида европия (I ммоль), интенсивно перемешивая. К смеси прилили 100 мл воды, а потом нагрели до  $60^\circ\text{C}$  и остудили. Выпал оранжевый осадок соединения (II), который очищали перекристаллизацией из смеси дихлорметан-гексан. Выход 0.5 г (43 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ],  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 6.57 с (1H, CH), 6.92-7.00 т (1H аром., J 8.03), 7.15-7.18 д (1H аром.), 7.26-7.30 д (1H аром.), 10.02 с (1H аром.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3300 (NH), 3087 (C=C-H), 1716 (амид I), 1614 (C=O), 1590 (амид II), 1560, 1533, 1489, 1465, 1299, 1225, 1188, 1150, 1120 ( $\text{CF}_3$ ), 788. Найдено, %: C 37.40; H 2.15.  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{EuF}_{18}\text{N}_3\text{O}_{12}$ . Вычислено, %: C 36.46; H 2.04.

**Трис(3-трифторацетамидобензоилтрифторацетонат)(фенантролин) европия(III) (III).** К раствору 0.38 г (0.32 ммоль) соединения (II) в 95% этаноле

добавили 0.06 г (0.32 ммоль) фенантролина. Смесь перемешивали 4 ч на магнитной мешалке. Растворитель удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из толуола при нагревании. Получили 0.35 г (89 %) соединения III в виде красно-оранжевого порошка. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ],  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 7.31-7.51 м (8H, Phen), 8.78 с (1H, CH), 9.4-9.5 м (1H аром.), 10.22-10.25 м (1H аром.), 10.3-10.4 м (1H аром.), 12.02 с (1H аром.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3300 (NH), 3087 (C=C-H), 1716 (амид I), 1550 (C=O), 1590 (амид II), 1560, 1529, 1489, 1458, 1421, 1299, 1221, 1188, 1150, 1120 ( $\text{CF}_3$ ), 788. Найдено, %: C 43.74; H 2.23.  $\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{EuF}_{18}\text{N}_5\text{O}_9$ . Вычислено, %: C 43.97; H 1.98.

**Тригидрат трис(3-аминобензоилтрифторацетонат) европия(III) (IV).** К перемешиваемому на магнитной мешалке раствору 0.5 г (0.42 ммоль) соединения II в 20 мл этилового спирта прибавили по каплям 2 мл 1н  $\text{NaOH}$ . Смесь перемешивали 7 ч при  $25^\circ\text{C}$ . Избыток щелочи нейтрализовали кислотой. Растворитель и воду удалили в вакууме. Сухой остаток растворили в дихлорметане и 2 раза промыли водой. Органический слой отделили от водного, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удалили в вакууме. Получили 0.25 г (70 %) соединения IV в виде желтого порошка. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3364, 3455 ( $\text{NH}_2$ ), 3060 (C=C-H), 1719, 1682 (C=O), 1614, 1580, 1529, 1492, 1316, 1292, 1259, 1191, 1137 ( $\text{CF}_3$ ), 798. Найдено, %: C 41.06; H 2.83.  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{EuF}_9\text{N}_3\text{O}_9$ . Вычислено, %: C 40.13; H 3.03.

**Трис(3-трифторацетамидобензоилтрифторацетонат)(фенантролин) европия(III) (V).** Соединение (V) синтезировали из комплекса (III) аналогично (IV). Выход 70 %. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3365, 3456 ( $\text{NH}_2$ ), 3061 (C=C-H), 1724 (C=O), 1580, 1529, 1492, 1316, 1292, 1259, 1191, 1137 ( $\text{CF}_3$ ), 790. Найдено, %: C 50.54; H 3.33.  $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{EuF}_9\text{N}_5\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 49.32; H 2.84.

## Библиографический список

- 1 Золин В.Ф., Коренева Л.Г. *Редкоземельный зонд в химии и биологии*. М.: Наука, **1980**. 350 с.
- 2 Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. // *Chemical Society Reviews*. **2010**. Vol. 39. № 2. P. 189.
- 3 Escribano P., Julian-Lopez B., Planelles-Arago J., Cordoncillo E., Viana B., Sanchez C. // *Journal of Materials Chemistry*. **2008**. Vol. 18. № 1. P. 23.
- 4 Bunzli J.-C.G. // *Chemical Reviews*. **2010**. Vol. 110. № 5. P. 2729.
- 5 Макоми Д. *Защитные группы в органической химии*. М: Мир, **1976**. 392 с.
- 6 Bencini A., Lippolis V. // *Coordination Chemistry Reviews*. **2010**. Vol. 254. № 5. P. 2096.